

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES  
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum  
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum  
15. September 2005 (15.09.2005)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer  
WO 2005/085802 A1

(51) Internationale Patentklassifikation<sup>7</sup>: G01N 15/04

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2005/050988

(22) Internationales Anmeldedatum:  
4. März 2005 (04.03.2005)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:  
10 2004 011 387.4 5. März 2004 (05.03.2004) DE

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von US): L.U.M. GESELLSCHAFT FÜR LABOR-, UMWELTDIAGNOSTIK & MEDIZINTECHNIK MBH [DE/DE]; Rudower Chaussee 29, 12489 Berlin (DE).

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): LERCHE, Dietmar [DE/DE]; Teutonenstrasse 20a, 12524 Berlin (DE). SOBISCH, Titus [DE/DE]; Apollostrasse 20a, 12526 Berlin (DE). DETLOFF, Torsten [DE/DE]; Hansenstrasse 3, 18273 Güstrow (DE). BABICK, Frank [DE/DE]; Bärwalder Strasse 3, 01127 Dresden (DE). STINTZ, Michael [DE/DE]; Alpenstrasse 1, 01326 Dresden (DE).

(74) Anwalt: WEHLAN & WEHLAN; Möllendorffstrasse 49, 10367 Berlin (DE).

(81) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für jede verfügbare nationale Schutzrechtsart): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

(84) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für jede verfügbare regionale Schutzrechtsart): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasisches (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, MC, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

**Veröffentlicht:**

- mit internationalem Recherchenbericht
- vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche geltenden Frist; Veröffentlichung wird wiederholt, falls Änderungen eintreffen

Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der PCT-Gazette verwiesen.

(54) Title: METHOD AND DEVICE FOR CHARACTERISING MULTIPLE SAMPLES OF ONE OR SEVERAL DISPERSIONS

(54) Bezeichnung: VERFAHREN UND VORRICHTUNG ZUR CHARAKTERISIERUNG VON MULTIPLLEN PROBEN EINER ODER VERSCHIEDENER DISPERSIONEN

(57) Abstract: The invention relates to a method and device for automatically determine physical and colloidal characteristics selected (for example according to the grain size, distribution of the grain sizes, a hindrance function and a structural stability indexes) by detecting the attenuation of waves injected through mono or polydispersed samples exposed to gravitation or centrifugation. Said invention is characterised in that during separation by gravitation or centrifugation at any moment, simultaneously for several samples which are also concentrated and exhibit known and/or unknown physical or colloidal characteristics, the instantaneous characterising an actual separation state transmission  $I_{<SB>T</SB>}(t, r)$  of the waves injected at intensity  $I_0(t, r)$  and/or instantaneous diffusion  $I_{<SB>S</SB>}(t, r)$  are detected at a high resolution and repeatedly recorded as a function of the position thereof inside a sample for one or several wavelengths on the entire sample length or the selected segment thereof.

(57) Zusammenfassung: Die Erfindung betrifft ein Verfahren und eine Vorrichtung zur automatischen Bestimmung ausgewählter physikalischer und kolloidchemischer Parameter (z.B. die Korngröße, die Korngrößenverteilung, die Hindrancefunktion und Indices der Strukturstabilität) mittels Erfassung der Schwächung von eingestrahltten Wellen durch der Gravitation oder Zentrifugation unterworfenen mono- oder polydispersen Dispersionsproben, gekennzeichnet dadurch, dass während der Entmischung durch Zentrifugation oder Gravitation zu beliebigen Zeiten simultan für mehrere, auch konzentrierte Proben mit bekannten und/oder unbekannten physikalischen und kolloidchemischen Eigenschaften, die den aktuellen Entmischungsstatus charakterisierende momentane Transmission  $I_T(t, r)$  der mit der Intensität  $I_0(t, r)$  eingestrahltten Wellen und/oder die momentane Streuung  $I_S(t, r)$  als Funktion der Position innerhalb der Proben wiederholend für eine oder mehrere Wellenlängen über die gesamte Probenlänge oder in ausgewählten Teilabschnitten derselben hochauflösend erfasst und gespeichert wird.

WO 2005/085802 A1

## Verfahren und Vorrichtung zur Charakterisierung von multiplen Proben einer oder verschiedener Dispersionen

### Beschreibung:

5

[0001] Die Charakterisierung von flüssig-flüssig oder flüssig-fest Dispersionen, z.B. bezüglich der Entmischungs- und Strukturstabilität, sowie des Trennverhaltens im Zentrifugalfeld ist eine wichtige Aufgabe in der Forschung, der Auslegung (groß)-technischer Trennverfahren, der Entwicklung neuer Produkte sowie in der produktionsnahen Qualitätskontrolle. Eine besondere Rolle spielt dabei auch die Korngröße sowie die Korngrößenverteilung. Diese ist idealer Weise ohne Verdünnung, d.h. im Originalzustand zu erheben, da die Änderung der Zusammensetzung auch zu Änderungen der Messgröße führen können (z. B. Verdünnungsagglomeration).

10

[0002] Es sind eine Vielzahl von unterschiedlichen Messverfahren bekannt, welche sich bezüglich des physikalischen Messverfahrens, des Einsatzgebietes (z.B. Konzentration der Probe, Korngrößenbereich) sowie der Messmöglichkeiten (z.B. Auflösung, Größenverteilungsart, Messgenauigkeit) unterscheiden (Allan, T.: Particle Size Measurement, Kluwer Academic Publishers, Netherlands (1999) / Leschonski, K.: Particle measurement technology, Berichte der Bunsen-Gesellschaft für Physikalische Chemie, (1984)). Unabhängig, ob es sich um fraktionierende oder nicht fraktionierende Messtechniken handelt, erlauben alle bisher eingesetzten Instrumente die Bestimmung der Korngröße nur einer Probe. Mit anderen Worten, mehrere Proben müssen stets nacheinander vermessen werden. Dies ist zum Einen zeitaufwendig, da die zu vermessene Probe oft aus der Messkammer entfernt, die Kammer gewaschen und getrocknet und die nächste Probe eingefüllt werden muss. Zweitens werden die Proben nicht unter identischen Bedingungen gemessen (z.B. Temperaturdrift, subjektive und hardwareverursachte Einstellungsgenauigkeiten, Fehleinstellungen, elektronischer Rauschpegel). Drittens ist eine Validierung des Instruments und/oder die Vermessung einer Referenzprobe parallel, d.h. simultan zur eigentlichen Messung nicht möglich. Weiterhin ist allen bekannten Verfahren gemein, dass selbst für verdünnte Proben unterschiedliche Stoffparameter (z.B. Viskosität des Dispersionsmediums, optische Konstanten) für die zu untersuchende Probe bekannt sein müssen, um eine volumenbewertende Korngrößenverteilung aus den Messergebnissen berechnen zu können. Für konzentriertere Dispersionen sind zusätzliche Partikel-Partikel-Wechselwirkungen und Partikel-Fluid-Wechselwirkungen zu berücksichtigen, so z.B. die mit der Volumenkonzentration nichtlinear ansteigende stoffspezifische hydrodynamische Wechselwirkung (Hindrancefunktion). Diese Stoffkenngröße ist insbesondere für hochauflösende fraktionierende Messmethoden von Bedeutung.

15

20

25

30

[0003] Die probenspezifischen Daten müssen bisher durch vorherige Untersuchungen der Probe sowohl mit rheologischen als auch mit optischen Messverfahren erhoben und in geeigneter Weise, z.B. über spezielle Eingabemenüs für die jeweiligen Auswerteverfahren zur

Korngrößenbestimmung bereit gestellt werden. Die gesamte Verfahrenskette ist sehr zeitaufwendig, mit Messfehlern behaftet und nicht automatisierbar. Besonders einschränkend erweist sich zudem, dass die überwiegende Mehrheit der Korngrößenmessverfahren nur für verdünnte oder sogar hochverdünnte Stoffproben einsetzbar sind. Damit können viele Mikro- und Nanodispersionen nicht unter produktnahen Bedingungen vermessen werden.

[0004] Obwohl fraktionierende Messmethoden sich gegenüber nichtfraktionierenden Methoden (z.B. statische oder dynamische Lichtstreuung) durch eine wesentlich höhere Auflösung insbesondere für polymodale Proben auszeichnen, sind die bisherigen technisch realisierten Lösungen durch eine Reihe von Unzulänglichkeiten gekennzeichnet. Derzeit sind folgende fraktionierende Messmethoden für Dispersionen bekannt: Schwerkraftsedimentationsmethoden, Zentrifugalfeldsedimentationsmethoden (Scheibenzentrifugen, Fotoküvettenzentrifugen und Manometerzentrifugen).

[0005] Scheibenzentrifugen sind Laborgeräte mit einer scheibenförmigen Probenkammer, welche auf eine Umdrehungszahl zwischen 600 und 24.000 min<sup>-1</sup> beschleunigt wird (CPS Instruments, Inc. USA, <http://www.cpsinstruments.com> / Brookhaven Instruments Corporation USA, <http://www.bic.com>). Wenn die vorgegebene Endgeschwindigkeit erreicht ist, kann die zu untersuchende Suspension auf die Oberfläche einer Flüssigkeit, die vorher in die Probenkammer gefüllt wurde, gegeben werden. Dadurch wird die Probe prinzipiell sehr stark verdünnt. Weiterhin treten häufig hydrodynamische Instabilitäten beim „Eintauchen“ der Teilchen in die Spinflüssigkeit auf. Dies führt zu fehlerbehafteten Startzeiten und Anfangsgeschwindigkeiten. Da die Messkammern nicht temperiert werden können, muss zuerst mittels Referenzpartikeln eine Kalibriermessung zur Erfassung des aktuellen Bezugswertes für die temperaturabhängige Dichte und Viskosität der Spinflüssigkeit ermittelt werden. Dies birgt prinzipiell die Gefahr der Verunreinigung durch Verschleppung von Referenzteilchen in die anschließend aufzutragende Probe.

[0006] Aufgrund der Zentrifugalkraft beginnen die Partikel entsprechend ihrer Größe nach außen zu wandern. Eine geeignete Strahlungsquelle ist so positioniert, dass die Scheibe an einer vom Hersteller festgelegten Position, meist am äußeren Rand durchleuchtet wird. Die sedimentierenden Partikel reduzieren durch Streuung und Absorption die Strahlungsintensität, die mit einem Empfänger an einer konstanten Position gemessen wird. Aus dem Zeitverlauf der Teilchenwanderung und der Messung der abgeschwächten Strahlungsintensität werden die Größe und die Konzentration der Partikel bestimmt. Scheibenzentrifugen sind in der Lage, Teilchen in einem Größenbereich von 0,01 µm bis 40 µm zu detektieren. Der Probendurchsatz ist dadurch limitiert, dass jeweils nur eine Probe vermessen werden kann.

[0007] Bekannte Fotoküvettenzentrifugen messen ebenfalls nur für eine Probe in einer Ebene die Trübung eines Licht- oder Laserstrahles (Shimadzu Scientific Instruments (SSI) North America: <http://www.ssi.shimadzu.com> / Horiba: <http://www.horiba-particle.com/>). Am Anfang des Versuches liegen die Partikel, im Gegensatz zu Scheibenzentrifugen, in einer transparenten

Küvette gleichmäßig verteilt vor. Aufgrund der Zentrifugalbeschleunigung beginnen die Teilchen zu sedimentieren und passieren gemäß der Zugehörigkeit zu einzelnen Größenklassen die Lichtschranke. Damit nimmt die Trübung mit der Zeit ab und aus diesem zeitlichen Transmissionsanstieg und der zugehörigen Sinkgeschwindigkeit kann die Partikelgrößenverteilung berechnet werden.

[0008] Beiden Verfahren, der Scheibenzentrifuge und der Fotoküvettenzentrifuge liegt eine Messung der Teilchenkonzentration mittels eines Detektionsverfahrens für elektromagnetische Strahlung zu Grunde. Entsprechend dem Stand der Technik werden Strahlungsquellen im sichtbaren Bereich für die Bestimmung der Partikelgrößenverteilung eingesetzt. Für eine Berechnung der volumen- oder massenbewertenden Partikelgrößenverteilung sind die teilchengrößenabhängigen Extinktionskoeffizienten entsprechend der Mie-Theorie notwendig (van de Hulst, H. C.: Light Scattering by Small Particles, Dover Publications Inc., New York (1981) / Kerker, Milton: The scattering of light and other electromagnetic radiation, Academic Press, New York, San Francisco, London, (1967)).

[0009] Wird Röntgenstrahlung eingesetzt, kann mit dem teilchengrößenunabhängigen Absorptionskoeffizienten gearbeitet werden. Dies hat jedoch neben strahlenschutztechnischen Aspekten den Nachteil, dass nur Proben mit Materialien höherer Ordnungszahl (in der Regel  $> 13$ ) vermessen werden können. Damit sind z.B. biologische Proben nicht analysierbar.

[0010] Um das Korngrößenabhängige Absetzverhalten von Partikeln im Zentrifugalfeld zu untersuchen, kann eine Manometerzentrifuge genutzt werden, deren Prinzip auf der Messung des hydrodynamischen Druckunterschiedes zwischen zwei Messebenen in einer Sedimentationszelle basiert (Beiser, M., Stahl, W.: Influence of Additives on the Sedimentation Behaviour of Fine Grained Solids in the Centrifugal Field, Filtech Europa 2003 – Conference Proceedings, Volume I – L-Session, S. I-465 – I-472). Wenn ein Feststoff aussedimentiert, der eine höhere Dichte als die Flüssigkeit besitzt, nimmt die mittlere Massendichte des Suspensionsvolumens zwischen den beiden Messebenen kontinuierlich ab und demzufolge reduziert sich ebenfalls die hydrodynamische Druckdifferenz. Der Vorgang vollzieht sich so lang bis der Trennspegel zwischen der Klarflüssigkeit und der Sedimentationszone die untere Messebene passiert hat. Sinken alle Partikel mit der gleichen Geschwindigkeit, ergibt sich ein linearer Verlauf der hydrodynamischen Druckdifferenz bezogen auf die Zeit. Sind jedoch schnell und langsam sedimentierende Teilchen in der Suspension vorhanden, setzt sich die Druckänderung zuerst aus beiden Anteilen zusammen und wenn die schneller absinkenden Partikel das Messvolumen verlassen haben, ändert sich die Steigung des Druckverlaufes. Sind  $n$ -Partikelklassen in der Suspension vorhanden, ergeben sich  $n-1$  Knickpunkte im zeitlichen Druckverlauf bzw. bei einer stetigen Partikelgrößenverteilung eine gekrümmte Kurve. Aus diesen Druckverläufen lassen sich Informationen über die Sedimentationsmechanismen ableiten, d.h. zum Beispiel, bei welchen Konzentrationen der Übergang zwischen Zonen- und Schwarmsedimentation liegt. Von großem Nachteil ist die aufwendige Messung des Druckes in der rotierenden Sedimentationszelle und die

Übertragung des zeitlichen Druckverlaufs während der Zentrifugation. Auch hier kann während einer Messung nur eine Probe untersucht werden.

[0011] Den bisher beschriebenen Zentrifugationsverfahren ist weiterhin gemein, dass sie gerätetechnisch auf die Vermessung von Suspensionen ausgerichtet sind. Wenn überhaupt, musste für die Vermessung von Emulsionen eine Umrüstung vorgenommen werden. Mischdispersionen (z.B. Milchprodukte), welche gleichzeitig Flotations- und Sedimentationsentmischung aufweisen, konnten mit diesen Verfahren ohne vorherige Auftrennung prinzipiell nicht bezüglich der Korngröße analysiert werden.

[0012] In der europäischen Patentschrift EP 0 840 887 B1 wird ein Verfahren und eine Vorrichtung zur automatischen Analyse geometrischer, mechanischer und rheologischer Parameter von Stoffsystemen und Materialien beschrieben, das darauf beruht, dass auf das Untersuchungsgut und den/die Untersuchungsparameter abgestimmte unterschiedliche Küvetten oder Messsysteme, die auch in radial unterschiedlichen Positionen plaziert werden, auf einen horizontal oder vertikal positionierten Schlitten oder Rotor gebracht und einer vorgegebenen oder in Abhängigkeit vom Prozessverlauf gesteuerten zeitvariablen Beschleunigung unterworfen werden. Die durch die Beschleunigung induzierte Veränderung der örtlichen und zeitlichen Zusammensetzung des Stoffsystems, der geometrischen Anordnung oder Position der Materialien oder die Lage entsprechender Probekörper wird durch mechanische oder elektromagnetische Wellen hochauflösend detektiert. On-line oder off-line werden aus diesen Signalen über entsprechende Algorithmen gleichzeitig mehrere Materialkenngrößen - wie Entmischungsgeschwindigkeit, Flotationgeschwindigkeit, Viskosität, Viskoelastizität, Volumenkonzentration, Korngrößenverteilung, Partikelsorten, Elastizität, Adhäsivität, Haftfestigkeit oder Zerreißfestigkeit - sowie ihre Zeitabhängigkeit berechnet.

[0013] Gegenstand der Patentanmeldungen DE 102 08 707.5-52 A1 und EP 1 386 135 A2 ist ein Verfahren und eine Vorrichtung, mit denen sowohl die Stabilität oder Instabilität einer Dispersion erfasst bzw. stabilisierende oder destabilisierende Einflüsse auf eine Dispersion untersucht werden können. Dabei wird die momentane Erfassung der örtlichen Zusammensetzung der Dispersion über die gesamte Messzellenhöhe sowie deren zeitliche Veränderung im Hunderstelsekundenintervall ohne Bewegung von Messzelle, Sender oder Empfänger untereinander örtlich und zeitlich hochauflösend ermöglicht.

[0014] Bei den ebenfalls mehrkanaligen Geräten aus den Patentschriften EP 0840887 B1, DE 102 08 707.5-52 A1 und EP 1 386 135 A2 wird die Transmission orts- und zeitaufgelöst ohne eine Temperiermöglichkeit (Ausnahme Patentschriften DE 102 08 707.5-52 A1 und EP 1 386 135 A2) der Proben registriert. Besonders nachteilig erwies sich hier bisher, dass das Transmissionssignal nur als scheinbare, geräteabhängige Intensität registriert wurde und sich das

Verfahren auf die Erfassung in erster Linie der Grenzschicht partikelfreie Lösung/Dispersion erstreckte. Eine Umrechnung der transmittierten Intensität in konzentrationsproportionale Extinktionswerte war sowohl für verdünnte als auch insbesondere für nichtverdünnte Dispersionen nicht gegeben. Es fehlten weiterhin entsprechende mathematische Algorithmen, welche unter Ausnutzung der Mehrkanaligkeit die simultane experimentelle Ermittlung der Korngrößen einer Probe und der für die Berechnung dieser Größen notwendigen stoffspezifischen Kenngrößen (z.B. größenbewertete Extinktionskoeffizienten, konzentrationsabhängige Hindrance oder Flussdichtefunktion) unter gleichen Messbedingungen und mit dem gleichen Messverfahren ermöglichte. Eine automatische, software-basierte Auswertung und Dokumentation dieser Kenngrößen war nicht gegeben.

[0015] Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, die Nachteile der im Stand der Technik beschriebenen Lösungen zu beseitigen.

[0016] Die Aufgabe wird erfindungsgemäß dadurch gelöst, dass mittels einer im linearen Bereich arbeitenden spektroskopischen Messanordnung (Lichtquelle, Kondensor, Linienempfänger) die gegenüber der ausgestrahlten Intensität von Wellen einer oder mehrerer Wellenlängen durch die Teilchen der Dispersion verursachte Schwächung (z.B. durch Absorption und/oder Streuung) erfasst wird. Alternativ hierzu oder gleichzeitig kann die gestreute Intensität detektiert werden. Die transmittierte und/oder gestreute Intensität wird über die gesamte Probenhöhe orts- und zeitaufgelöst bestimmt, gespeichert und ausgewertet. Die entwickelten Algorithmen ermöglichen erfindungsgemäß die Analyse der Extinktionsveränderungen an auswählbaren unterschiedlichen Orten der Messprobe in Abhängigkeit von der Zeit oder für auswählbare unterschiedliche Zeiten als Funktion der Position innerhalb der Messprobe. Besonders vorteilhaft ist dabei, dass die entsprechende Festlegung des Analysemodus sowie der entsprechenden Orte oder Zeiten erst nach dem Experiment während der Auswertung erfolgen muss und beliebig oft revidiert werden kann und somit auch hochkomplexe Dispersionen (z.B. Suspoemulsionen) einfach zu analysieren sind. Es hat sich auch als vorteilhaft erwiesen, dass neben den zu analysierenden Proben mit unbekannten Korngrößenverteilungen, gleichzeitig Referenzproben mit unterschiedlicher Volumenkonzentration und/oder bekannter Korngrößenverteilung mitgeführt und aus den unter identischen Messbedingungen gewonnenen Ergebnissen der Referenzproben die für die Bestimmung der Korngrößenverteilung der unbekannten Proben unabdingbaren optischen Parameter sowie im Fall konzentrierterer Proben die Hindrance- und Flussfunktion (Funktion zur Beschreibung des Transports bezogen auf den Querschnitt) berechnet werden. Überraschenderweise hat sich herausgestellt, dass die erfindungsgemäße Lösung auch die Ermittlung der relativen scheinbaren Viskosität als Funktion der Teilchenkonzentration sowie stoffspezifischer Parameter rheologischer Gleichungen ermöglicht.

[0017] Die erfindungsgemäße Ausstattung des Verfahrens ermöglicht die Entmischung im Gravitations- bzw. Zentrifugalfeld von z.B. 12 unterschiedlichen Proben und die Detektion der austretenden Intensität  $I_r(t, r)$  über die gesamte Probenlänge mittels z.B. einer auf die Wellenlänge (z.B. 880 nm, andere sind möglich) der Strahlungsquelle abgestimmten CCD-Zeile als Empfänger. Der Beobachtungsbereich kann dadurch vergrößert werden, dass eine CCD-Zeile oder andere geeignete punktförmige Sensoren schrittweise entlang der Küvette verschoben werden. Gegenüber den bekannten Scheiben- und Fotoküvettenzentrifugen ermöglicht die gefundene Lösung auch den Einsatz von auf die Anfangstrübung abgestimmte optische Weglängen der Küvetten und die Variation der eingestrahnten Intensität. Damit kann die Messung auch konzentrierterer Proben realisiert werden. Die gesamte spektroskopische Messeinrichtung sowie die Proben werden zur Erzielung der notwendigen Analysegenauigkeit während der Messung z.B. im Bereich von 4 °C bis 60 °C temperiert. Es hat sich weiter gezeigt, dass das erfindungsgemäße Verfahren nicht nur in der Lage ist ohne Veränderungen der Messapparatur flotierende Stoffsysteme, wie Emulsionen, bezüglich ausgewählter physikalischer und kolloidchemischer Parameter zu analysieren, sondern überraschend sogar Mischsysteme, welche Teilchen mit geringerer und größerer Dichte als das Suspensionsmedium enthalten, ohne vorherige Auftrennung Korngrößenmäßig charakterisiert werden können.

[0018] Das erfindungsgemäße Verfahren und die erfindungsgemäße Vorrichtung ermöglicht erstmals, ausgewählte physikalische und kolloidchemische Parameter (z.B. die Korngröße, die Korngrößenverteilung, die Hindrancefunktion (Funktion, die die Abweichung des Sedimentationsverhaltens vom Stokesschen Gesetz beschreibt) und Indices der Strukturstabilität (verschiedene Kenngrößen der Strukturstabilität, z.B. Fließgrenze) für Dispersionsproben durch die Erfassung der räumlich und zeitlich aufgelösten Schwächung von eingestrahnten Wellen durch der Gravitation oder Zentrifugation unterworfenen mono- oder polydispersen Dispersionsproben (Dispersionen mit einheitlichen oder davon abweichenden Partikelgrößen) automatisch zu bestimmen. Es soll für flotierende (aufrahmende) und sedimentierende Stoffsysteme sowie für deren Mischungen ohne vorherige Auftrennung gleichermaßen einsetzbar sein.

[0019] Das erfindungsgemäße Verfahren zur automatischen Bestimmung ausgewählter physikalischer, verfahrenstechnischer und kolloidchemischer Parameter (z.B. der Korngröße, der Korngrößenverteilung, der Geschwindigkeitsverteilung, des Partikelfluxes (querschnittsbezogener Partikeltransport), der Hindrancefunktion und von Indizes der Strukturstabilität) erfolgt mittels Erfassung der Schwächung von eingestrahnten Wellen während der Entmischung von durch der Gravitation oder Zentrifugation unterworfenen mono- oder polydispersen Dispersionsproben, und enthält folgende Schritte / Teilschritte:

- Während der Zentrifugation wird zu beliebigen Zeiten simultan für mehrere, auch konzentrierte Proben mit bekannten und/oder unbekannten physikalischen und kolloidchemischen Eigenschaften, die den aktuellen Entmischungsstatus charakterisierende momentane Transmission  $I_T(t, r)$  der mit der Intensität  $I_0(t, r)$  eingestrahlten Wellen wiederholend für eine oder mehrere Wellenlängen über die gesamte Probenlänge oder in ausgewählten Teilabschnitten derselben hochauflösend erfasst und gespeichert. Alternativ oder gleichzeitig kann hierbei neben der Transmission die momentane Streuung  $I_S(t, r)$  als Funktion der Position innerhalb der Proben erfasst und gespeichert werden. Die Charakterisierung der Dispersionsproben kann auch ohne Zentrifugation erfolgen.
- Als Grundlage für die Bestimmung der Partikel- oder Tröpfchenkonzentration der untersuchten Dispersionsproben als Funktion von Probenposition und Zeit wird das Extinktionsprofil  $E_T(t, r)$  durch Logarithmierung des Verhältnisses von  $I_0(t, r) / I_T(t, r)$  berechnet.
- Aus diesen zu unterschiedlichen Zeiten ( $t_1 \dots t_n$ ) ermittelten Extinktionsprofilen  $E_T(t, r)$  und der in diesen Zeitabschnitten ( $t(n-1) - t(n)$ ) erfolgten örtlichen Verschiebung werden bei beliebigen konstanten Extinktionswerten Entmischungsgeschwindigkeiten berechnet.
- Aus dem Verhältnis der ermittelten Entmischungsgeschwindigkeiten für festgelegte Extinktionspercentile wird ein Polydispersitätsindex (Maß für die Breite der Verteilung) berechnet, der für die Polydispersität der Dichte oder der Partikel- bzw. Tröpfchengröße charakteristisch ist.
- Aus Extinktionsprofilen  $E_T(t, r)$  für wählbare Zeiten werden nach Gl. A (siehe unten) extinktionsbewertete Verteilungen der Korngröße unter Normierung auf die maximale Extinktion dieses Profils berechnet. In Ergänzung dazu kann unter Berücksichtigung der stoffspezifischen Extinktions-Konzentrations-Beziehung die örtliche und zeitliche Änderung der Partikel- bzw. Tröpfchenkonzentration ermittelt werden.
- Die Ermittlung der stoffspezifischen Extinktions-Konzentrations-Beziehung durch gleichzeitige Entmischung von Proben des zu vermessenden Stoffsystems kann mit bekannter, variierender Volumenkonzentration erfolgen, wobei unter Berücksichtigung der Mehrfachstreuung, z.B. nach Gl. B (siehe unten) der Konzentrationseinfluss auf die Extinktion berechnet wird.
- Aus beliebigen zum Zeitpunkt  $t$  gewonnenen Extinktionsprofilen wird die volumenbewertete Verteilungen der Korngröße nach Gl. A und C (siehe unten) berechnet. Der hierzu erforderliche teilchengrößenabhängige volumenspezifische Extinktionsquerschnitt (Extinktionsquerschnitt: Fläche, auf die die gleiche Energie des einfallenden Strahls einfällt, wie durch Absorption und Streuung ausgeblendet wird) wird nach Mie unter Einbeziehung der Gerätekonstanten aus den bekannten optischen Stoffparametern berechnet. Alternativ dazu erlaubt das Verfahren die experimentelle



Bestimmung des teilchengrößenabhängigen volumenspezifischen Extinktionsquerschnitts, wenn von mindestens zwei monodispersen Referenzproben die Extinktion ermittelt wird.

- Alternativ dazu erlaubt das Verfahren die experimentelle Bestimmung des teilchengrößenabhängigen volumenspezifischen Extinktionsquerschnitts, wenn der Extinktionsverlauf während der Entmischung von wenigstens einem polydispersen Stoffsystem mit ähnlichen optischen Eigenschaften bestimmt wird.
- Unter Verwendung der oben bestimmten volumenbewerteten Partikelgrößenverteilung, der oben ermittelten Teilchengrößenabhängigkeit der volumenspezifischen Extinktionsquerschnitte und der ermittelten konzentrationsabhängigen Extinktion wird jeder radialer Position und der ihr über Gl. A zugeordneten Partikelgröße eine Volumenkonzentration entsprechend Gl. D (siehe unten) zugeordnet.
- Aus der Veränderung der Konzentration der Proben mit bekannter Ausgangskonzentration wird die auf die Zentrifugationskonstante normierte Flusssichtefunktion (Gl. F – siehe unten) bestimmt. Entsprechend Gl. E, E\* und F kann die konzentrationsabhängige Hindrancefunktion für das Stoffsystem bestimmt werden
- Die volumenbewertete Verteilung des Stokesschen Äquivalentdurchmessers für den Fall von Hindrancefunktionen ungleich 1 wird dadurch bestimmt, dass anstelle von Gl. A die Gl. G für die o.g. Schritte iterativ solange wiederholt wird, bis die Unterschiede zwischen den Konzentrationsprofilen aufeinander folgender Schritte unter einem vorzugebenen Wert liegen oder die Berücksichtigung der hydrodynamischen Hinderung (Gl. E) durch andere geeignete mathematische Algorithmen z.B. über die Definition einer Kostenfunktion erfolgt.
- Die Bestimmung der Korngröße bzw. deren Verteilung für dispergierte Teilchen ist mit sowohl größerer als auch kleinerer Dichte als die des Dispersionsmediums möglich.

[0020] Anstelle des positionsabhängigen Extinktionsprofils  $E_T(t, r)$  zur Zeit  $t$  wird an einer frei wählbaren Position bzw. über einen Bereich  $(r + \delta r)$  der Probe die Extinktion als Funktion der Zeit ermittelt und daraus in Analogie zu oben die Korngrößenverteilung berechnet.

[0021] Aus der ermittelten Hindrancefunktion kann unter Berücksichtigung der Volumenkonzentration die scheinbare relative Viskosität als Funktion von der Volumenkonzentration berechnet werden.

[0022] Aus der Veränderung der Entmischungsgeschwindigkeit während der Entmischung kann der Sedimentationstyp und die kritische Volumenkonzentration für das Einsetzen von Konsolidierungsphänomenen bestimmt werden.

Durch die Variation der Umdrehungszahl und der Messzeitabstände während einer Messung können die erfassbare Spannweite der Größenverteilung sowie die Auflösung bzgl. der Korngrößenverteilung vergrößert werden.

[0023] Bei bekannter Korngrößenverteilung wird aus dem Extinktionsprofil  $E_T(t, r)$  die Massendichteverteilung der Probe berechnet.

[0024] Für Mischungen von Stoffen unterschiedlicher Dichte wird die Korngrößenverteilung der stofflichen Einzelkomponenten aus den Extinktionsprofilen der Entmischung von Dispersionen mit unterschiedlichen Dichten des Dispersionsmediums berechnet.

[0025] Für Mischungen von Stoffen unterschiedlicher Dichte wird die Korngrößenverteilung der stofflichen Einzelkomponenten aus den Extinktionsprofilen der Entmischung von Dispersionen mit unterschiedlichen Dichten des Dispersionsmediums berechnet.

[0026] Aus den auf die jeweils wirkende Zentrifugalkraft bezogenen Sedimenthöhen für stufenweise veränderte Umdrehungszahlen können Indices für das Konsolidierungsverhalten der Dispersionsproben errechnet werden.

[0027] Die Steuerung der Entmischungsanalysatoren und des Messaufnehmers einschließlich Strahlungsquelle sowie das Probenmanagement als auch der Datentransfer, das Datenhandling und die Datenspeicherung sowie alle Analyseschritte und die Dokumentation der Ergebnisse erfolgen durch eine datenbankgestützte Software.

[0028] Die erfindungsgemäße Vorrichtung zur automatischen Bestimmung ausgewählter physikalischer, verfahrenstechnischer und kolloidchemischer Parameter (z.B. der Korngröße, der Korngrößenverteilung, der Geschwindigkeitsverteilung, des Partikelfluxes, der Hindrancefunktion und von Indizes der Strukturstabilität) umfasst eine PC-gesteuerte vertikal oder horizontal angeordnete Multiprobenaufnahmeeinheit mit einer spektrometrischen Messeinrichtung mit monochromatischer, parallele Strahlung erzeugender Quelle, welche für mehrere Proben simultan oder zeitlich versetzt während der Entmischung orts- und zeitaufgelöst die von der jeweiligen Dispersionsprobe gestreute bzw. transmittierte Strahlungsintensität über die gesamte Probenlänge erfasst, digitalisiert und speichert.

[0029] Unterschiedliche, der Messaufgabe und/oder der Dispersionsprobe bezüglich der optischen Weglänge und des Materials angepasste Küvetten sind einsetzbar, der Küvettentyp wird automatisch detektiert und die für die Analyse der Messergebnisse notwendigen Parameter bei der Berechnung der zu analysierenden Parameter werden automatisch über Datenbankeinträge zur Verfügung gestellt.

[0030] Strahlungsquellen unterschiedlicher monochromatischer Wellenlängen kommen Proben- und messaufgabenabhängig wahlweise auch alternierend zum Einsatz, deren Strahlungsintensität  $I_0(t, r)$  variierbar ist.

[0031] Der Messraum ist thermostatierbar und die Messungen können bei wählbaren Temperaturen sowohl unter als auch über Raumtemperatur durchgeführt werden.

[0032] Die Multiprobenaufnahmeeinheit ist als Rotor ausgebildet und wird durch einen Motor mit programmierbaren variablen und/oder konstanten Umdrehungszahlen angetrieben. Alternativ

dazu besitzt die erfindungsgemäße Vorrichtung eine Multiprobenaufnahmeeinheit, welche die Aufnahme von senkrecht platzierten Proben für die Entmischung im Erdschwerefeld ermöglicht.

[0033] Die Merkmale der Erfindung gehen außer aus den Ansprüchen auch aus der Beschreibung hervor, wobei die einzelnen Merkmale jeweils für sich allein oder zu mehreren in Form von Kombinationen vorteilhafte schutzfähige Ausführungen darstellen, für die mit dieser Schrift Schutz beantragt wird. Die Kombination besteht aus bekannten (Erfassung der Schwächung von eingestrahlten Wellen während der Entmischung von durch der Gravitation oder Zentrifugation unterworfenen mono- oder polydispersen Dispersionsproben) und neuen Elementen (Bestimmung der Parameter durch die angegebenen Berechnungsgrundlagen), die sich gegenseitig beeinflussen und in ihrer neuen Gesamtwirkung einen Vorteil (synergistischen Effekt) und den erstrebten Erfolg ergeben, der darin liegt, dass nunmehr erstmals, ausgewählte physikalische und kolloidchemische Parameter (z.B. die Korngröße, die Korngrößenverteilung, die Hindrancefunktion und Indices der Strukturstabilität) für Dispersionsproben durch die Erfassung der räumlich und zeitlich aufgelösten Schwächung von eingestrahlten Wellen durch der Gravitation oder Zentrifugation unterworfenen mono- oder polydispersen Dispersionsproben automatisch bestimmt werden können.

[0034] Die Erfindung soll anhand von Ausführungsbeispielen näher erläutert werden, ohne auf diese Beispiele beschränkt zu sein.

**Ausführungsbeispiel 1:** Berechnung der Korngrößenverteilung bei bekannten optischen Parametern

[0035] Aus der einstellbaren Lichtintensität der Lichtquelle  $I_0(t)$  und der Intensität, die vom Sensor für eine bestimmte Position in der Probe detektiert wird, wird ein Ortsprofil der Transmission  $I_T(t, r)$  bzw. der Streuung  $I_S(t, r)$  und nach Logarithmierung des Verhältnisses  $I_0(t)$  zu  $I_T(t, r)$  das entsprechende Extinktionsprofil  $E_T(t, r)$  bestimmt. Wird die Messung zu verschiedenen Zeiten wiederholt, ist es möglich bei einem suspendierten Feststoff, der eine größere Dichte als das Fluid besitzt, den zeitlichen Fortschritt der Sedimentation zum Küvettenboden zu beobachten und daraus die Korngrößenverteilung zu berechnen. Hierfür werden die folgenden beispielhaften Gleichungen benutzt (andere Funktionstypen sind durchaus möglich)

$$x(r, t) = \sqrt{\frac{18 \cdot \mu_C}{(\rho_P - \rho_F) \cdot \omega^2 \cdot t} \cdot \ln\left(\frac{r}{r_0}\right)} \quad (\text{Gl. A})$$

$$E(A_V, c_V) = A_V \cdot c_V \cdot L \cdot \left[ 1 - \exp\left(a + \frac{b_1}{A_V \cdot c_V} + \frac{b_2}{A_V^2 \cdot c_V}\right) \right] \quad (\text{Gl. B})$$

$$Q_3(x(r,t)) = \frac{\int_{E_{\min}}^{E(r)} \frac{r^2}{A_V(x(r,t))} dE(r)}{\int_{E_{\min}}^{E_{\max}} \frac{r^2}{A_V(x(r,t))} dE(r)} \quad (\text{Gl. C})$$

$$c_V(r,t) = c_{V,\text{ges}} \cdot Q_3(x(r,t)) = \frac{E(r,t)}{Q_3(r,t) \cdot \int_0^\infty [A_V(x(r,t)) \cdot q_3(x(r,t))] dx} \quad (\text{Gl. D})$$

$$\mu(c_V(r,t)) = \frac{\mu_{\text{app}}(c_V(r,t))}{\mu_C} \quad (\text{Gl. E*})$$

$$\Phi(c_V(r,t)) = \frac{c_V(r,t) \cdot (1 - c_V(r,t))^2}{\mu(c_V(r,t))} \quad (\text{Gl. F})$$

$$5 \quad \eta(c_V(r,t)) = \frac{v}{v_{\text{Stokes}}} = \frac{(1 - c_V(r,t))^2}{\mu(c_V(r,t))} \quad (\text{Gl. E})$$

$$x(r,t) = \sqrt{\frac{18 \cdot \mu_C}{(\rho_P - \rho_F) \cdot \omega^2 \cdot t \cdot \eta(c_V(r,t))}} \cdot \ln\left(\frac{r}{r_0}\right) \quad (\text{Gl. G})$$

**Ausführungsbeispiel 2:** Bestimmung der Partikelgrößenverteilung von Sedimentproben,

10 Ermittlung der Extinktionskoeffizienten aus dem Extinktionsverlauf einer Probe bekannter Verteilung

[0036] Im Beispiel wurde die Partikelgrößenverteilung anhand der Entmischungskinetik von 2 Sedimentproben (Fraktion < 63 µm) bestimmt.

15 [0037] Referenzmessung: Die Korngrößenverteilung wurde mittels einer Referenzmethode (Sedimentation im normalen Erdschwerefeld, Detektion mittels Röntgenabsorption, Strahlungsschwächung proportional der Massenkonzentration) bestimmt. Die ermittelte Verteilung ist Tabelle 1 zu entnehmen.

20 Tabelle 1

Ergebnisse der Sedigraph-Messungen (Annahme Kugelform, Partikeldichte 2,65 g/cm<sup>3</sup>)

Probe	m% < 2 µm	m% < 10 µm	m% < 16 µm	m% < 20 µm	m% < 50 µm	m% < 63 µm
A	56,1	92,4	97,1	98,7	99,3	99,1
B	64,7	95,3	99,6	100,3	101,1	100,6

25 [0038] Probenaufbereitung: Im ersten Schritt wurden die Sedimentproben auf eine Konzentration von ca. 1 m % unter Zusatz des Dispergierhilfsmittels Natriumpyrophosphat (0,13 m %) verdünnt.

Im Anschluss wurden diese Dispersionen zur Einstellung einer günstigen Viskosität mit Zucker versetzt, so dass wässrige Dispersionen mit ca. 0.5 % Feststoff in 50 %-iger Zuckerlösung vorlagen.

[0039] Die Sedimentdispersionen wurden 3 mal 15 min in einem Ultraschallbad behandelt, um eine möglichst vollständige Dispergierung und Entgasung zu erzielen.

[0040] Experiment: Die Zentrifugalanalyse wurde mit 12 Proben gleichzeitig (jeweils 6 Parallelbestimmungen) unter Verwendung von Kunststoffküvetten mit einer Schichtdicke von ca. 2,2 mm bei einer Rotorgeschwindigkeit von konstant 500 Umdrehungen pro Minute durchgeführt. Probe A diente als Referenzprobe, d.h. die bekannte Verteilung dieser Probe wurde zur Ermittlung der Abhängigkeit des Extinktionskoeffizienten von der Partikelgröße genutzt. Diese Abhängigkeit wurde verwendet, um die Partikelgrößenverteilung der Proben B aus den Messergebnissen zu berechnen und diese mit den Resultaten der Referenzmessung der Probe B verglichen.

[0041] Die Bestimmung der kumulativen Partikelgrößenverteilung erfolgte auf Basis der Ermittlung des Massenanteils der Partikelfraktion, die zu verschiedenen Zeitpunkten, an denen die Transmission gemessen wurde, aus der Probe bereits vollständig aussedimentiert ist. Für die Auswertung wurde der zeitliche Verlauf der über die Rotorposition von 106,5 bis 107,5 mm gemittelten Transmission genutzt. Diese Position liegt 6 mm oberhalb des Küvettenbodens.

[0042] Der Durchmesser der Partikel  $x$ , welche zum Zeitpunkt der Messung bereits alle die Rotorposition 107 mm passiert haben, wurde anhand Gleichung H berechnet:

$$x^2 = \frac{18 \cdot \mu_C}{\Delta \rho \cdot \omega^2 \cdot t} \cdot \ln \left( \frac{r}{r_0} \right) \quad (\text{Gl. H})$$

mit:  $\Delta \rho$  Differenz der Dichte zwischen dispergiertem Stoff und Dispersionsmedium.

$\mu_C$  Viskosität des Dispersionsmediums

$\omega$  Winkelgeschwindigkeit

$R_0$  radiale Position der Füllhöhe

$R_A$  mittlere radiale Position der Transmissionsanalyse

[0043] Es wurde mit den Werten für  $\mu_C = 15 \text{ mPa s}$ ,  $\Delta \rho = 1,4 \text{ g/cm}^3$  (gleichen Probendichte, wie für die Referenzmessung zugrundegelegt) gerechnet.

[0044] Zur Datenanalyse ist eine Umrechnung der gemessenen Transmissionswerte  $T$  (%) in Extinktionswerte  $E_T(t, R_A)$  notwendig. Die experimentell ermittelten Transmissionswerte für die Proben sind vorteilhaft bzgl. der Transmission der nur mit dem Dispersionsmedium gefüllten Küvetten  $T_{\text{cell}}$  (Leerwert) entsprechend Gl. I zu korrigieren. Man erhält die zeitliche Änderung der Extinktion im Bereich von 106,5 bis 107,5.

$$E_T(t, R_A) = -\ln \left( \frac{T(t, R_A)}{T_{\text{cell}}(t, R_A)} \right) \quad (\text{Gl. I})$$

[0045] Die Änderungen der Extinktion entsprechen der Änderung der lokalen Partikelkonzentration, die durch die Partikelfraktion verursacht wird, die aussedimentiert ist (Gl. H).

5 [0046] Der zeitliche Verlauf der Extinktion  $E_T(t, R_A)$  wurde herangezogen, um mittels Extrapolation den Extinktionsausgangswert  $E_T(0, R_A)$  zu berechnen, welcher

[0047] der ursprünglichen Konzentration und Größenverteilung der untersuchten Probe entspricht.

10 [0048] In erster Näherung kann die kumulative Partikelgrößenverteilung (unkorrigierte Werte) aus dem zeitlichen Verlauf der relativen Extinktionsänderung  $E_{rel} = E_T(t, R_A) / E_T(0, R_A)$  abgeschätzt werden.  $E_T(0, R_A)$  entspricht dem obersten Grenzwert der Verteilung beim Durchmesser 63  $\mu m$  (kumulativ - 100 % m/m) und einem Wert für  $E_{rel} = 1$ .  $E_{rel}$  entspricht in grober Näherung dem kumulativen Massenanteil der Partikel die kleiner sind als die Teilchen, die bereits vollständig aussedimentiert sind (Gl. H).

15 [0049] In diesem Fall ist die Kenntnis der Ausgangskonzentration nicht erforderlich, die Abhängigkeit des Extinktionskoeffizienten von der Partikelgröße wird jedoch vernachlässigt.

[0050] Im gegebenen Beispiel wurde diese Abhängigkeit aus dem gleichzeitig ermittelten Extinktionsverlauf der Probe A mit bekannter Größenverteilung berechnet. Hierzu waren die  
20 folgenden Schritte notwendig.

[0051] Aus den Angaben der kumulativen Partikelgrößenverteilung der Probe A für den Massenanteil von Partikeln kleiner 2, 10, 16, 20, 50 und 63  $\mu m$  wurde eine Verteilungsfunktion

% m/m =  $f(d [\mu m])$  mittels der Ausgleichsfunktion

$$25 \quad y = \frac{a}{\left(1 + \frac{x}{x_0^b}\right)} \quad (\text{Gl. J})$$

rückberechnet. Es könnten auch andere Ausgleichsfunktionen benutzt werden.

[0052] Der über die Messung erfasste Partikelgrößenbereich zwischen 1,5 und 63  $\mu m$  wurde in Unterfraktionen geteilt. Für diese Unterfraktionen wurden die Extinktionskoeffizienten ermittelt, indem die Änderungen der Massenanteile entsprechend Gl. J mit der Änderung der Extinktion  
30 ( $E_T(t, R_A)$ ) in diesem Bereich verglichen wurden.

[0053] Die Ausgleichsfunktion

$$y = y_0 + a \cdot x + b \cdot x^2 + c \cdot x^3 \quad (\text{Gl. K})$$

mit:  $y$  – Extinktionskoeffizient

35  $x$  – Partikeldurchmesser

die aus diesen Extinktionskoeffizienten errechnet wurde, zeigt Figur 1 für die Probe A.

[0054] Diese Ausgleichsfunktion mit den ermittelten Parametern wurde genutzt, um die Partikelgrößenverteilung der Probe B aus den Messdaten der analytischen Zentrifugation zu bestimmen.

[0055] Hierfür wurde der Bereich der Partikelgrößen wiederum in Unterbereiche geteilt. Deren Konzentration wurde anhand Gl. K aus der relativen Änderung der Extinktion und den jeweiligen Extinktionskoeffizienten (entsprechend der Mittelwerte der Partikeldurchmesser der Unterbereiche) berechnet. Die kumulative Partikelgrößenverteilung ergibt sich dann aus der Massenkonzentration der Ausgangsprobe und der Massenkonzentration der Unterfraktionen.

[0056] Die so bestimmte Verteilungsfunktion für Probe B (leere Symbole) zeigt eine sehr gute Übereinstimmung mit den Ergebnissen der Referenzmessung (gefüllte Symbole, siehe Figur 2).

[0057] Es lässt sich also schlussfolgern, dass für einander ähnliche Proben, nach dem beschriebenen Verfahren eine routinemäßige Bestimmung der Korngrößenverteilung ohne vorherige Kenntnis der Extinktionskoeffizienten möglich ist.

**Ausführungsbeispiel 3:** Bestimmung der Hindrance- und der Flussdichtefunktion einer monodispersen Siliziumdioxidprobe

[0058] In diesem Beispiel wurde anhand der Entmischungskinetik einer monodispersen Siliziumdioxidsuspension mit einer Partikelgröße von 550 nm die Hindrancefunktion bestimmt.

[0059] Probenaufbereitung: Für die Ermittlung der Hindrancefunktion und somit der Messung einer Verdünnungsreihe wurde eine konzentrierte Ausgangssuspension von etwa 15 vol.-% angesetzt und auf die gewünschten Konzentrationen (10, 5, 4, 3, 2, 1, 0,85, 0,65, 0,5, 0,4, 0,3, 0,2 und 0,1 vol.-%) verdünnt. Die Dispergierung der Ausgangssuspension wurde wie folgt durchgeführt.

[0060] Zuerst wurde das Pulver in entionisiertem Wasser mit einem Magnetrührer eingerührt. Im zweiten Schritt wurde mit einem Hochgeschwindigkeitsdispergierer nach dem Rotor/Stator Prinzip die Suspension solange jeweils 15 min behandelt bis sich die Partikelgrößenverteilung (Messung mit Laserbeugung) nicht mehr änderte. Anschließend wurde die Suspension mit einem Ultraschalldispergierapparat im Pulsbetrieb weiter dispergiert. Dieser Vorgang wurde ebenfalls solange wiederholt bis sich die Partikelgrößenverteilung nicht änderte. Zum Abschluss wurde der pH-Wert durch Zugabe von 0,1 M KOH auf den Wert von 8 eingestellt und die Feststoffkonzentration mit einer Thermowaage gemessen. Die einzelnen Verdünnungsstufen wurden mit entionisiertem Wasser aus der Ausgangssuspension hergestellt und vor dem Versuch 5

min im Ultraschallbad behandelt, um eine vollständige Dispergierung und Entgasung zu gewährleisten.

[0061] Experiment: Die Zentrifugalanalyse wurde mit dreimal 8 und einmal 4 Proben gleichzeitig (jeweils 4 bzw. 2 Parallelbestimmungen zur Kontrolle) unter Verwendung von Kunststoffküvetten mit einer Schichtdicke von ca. 2,2 mm bei einer Rotorgeschwindigkeit von konstant 2000 Umdrehungen pro Minute durchgeführt.

[0062] Die Bestimmung der Hindrancefunktion erfolgte auf Basis der Ermittlung der Sinkgeschwindigkeiten  $v$  aus der Entmischungskinetik, in dem die Position der Phasengrenze zwischen feststofffreier Flüssigkeit und Suspension über die Zeit für jede Verdünnungsstufe aufgetragen wurde. Der Anstieg der sich ergebenden Entmischungskurve ist die mittlere gemessene Sedimentationsgeschwindigkeit. Diese wurde dann durch die theoretische Stokesche Sinkgeschwindigkeit dividiert (Gl. E und Gl. L).

$$v_{\text{Stokes}} = \frac{(\rho_P - \rho_F) \cdot x \cdot r \cdot \omega^2}{18 \cdot \mu_C} \quad (\text{Gl. L})$$

mit:  $\rho_P$  Dichte des dispergierten Stoffs 2,0 g/cm<sup>3</sup>

$\rho_F$  Dichte des Dispersionsmediums 0,994 g/cm<sup>3</sup>

$\mu_C$  Viskosität des Dispersionsmediums 0,722 mPa s

$x$  Partikelgröße

$\omega$  Winkelgeschwindigkeit 209 1/s

$r$  mittlere Position (  $(R_0 + R_a)/2$  )

[0063] Damit die Hindrancefunktion für weitere Konzentrationen als die experimentell untersuchten zur Verfügung steht, wurde die Konzentrationsabhängigkeit der gemessenen Sinkgeschwindigkeiten bezogen auf die Stokesche mit der Methode der kleinsten Fehlerquadrate an die folgende Funktion (Gl. M) beispielhaft angepasst.

$$\eta = \frac{v}{v_{\text{Stokes}}} = a \cdot c_V^3 + b \cdot c_V^2 + c \cdot c_V + d \quad (\text{Gl. M})$$

mit:  $\eta$  Hindrancefunktion

$v$  gemessene Geschwindigkeit

$v_{\text{Stokes}}$  Sinkgeschwindigkeit nach Gl. 5

$c_V$  Volumenkonzentration

$a, b, c, d$  Faktoren zur Anpassung an die experimentellen Daten

[0064] Für obiges Beispiel wurden die folgenden Fitparameter errechnet (Bestimmtheitsmaß 0,9920):

$$a = -379 \quad b = 112 \quad c = -13,21 \quad d = 1$$



[0065] Die Figur 3 stellt die Hindrancefunktion (Messwerte und Anpassungsgleichung) in Abhängigkeit von der Feststoffkonzentration dar und zeigt die gute Übereinstimmung der experimentellen Werte (Symbole) mit den berechneten (Linie).

[0066] Auf der Basis obiger Gleichung kann die für die Berechnung der Korngröße konzentrierter Dispersionen benötigte Hindrancefunktion für beliebige Volumenkonzentrationen errechnet werden. Weiterhin lässt sich nach Division von  $(1-c_v)^2$  durch  $\eta(c_v)$  die relative konzentrationsabhängige Viskosität berechnen (Gl. M1).

$$\mu(c_v) = \frac{(1-c_v)^2}{\eta(c_v)} = \frac{(1-c_v)^2}{a \cdot c_v^3 + b \cdot c_v^2 + c \cdot c_v + d} \quad (\text{Gl. M1})$$

[0067] Unter Verwendung von Gl. M lässt sich weiterhin die Flussdichtefunktion  $\Phi(c_v)$  für beliebige Volumenkonzentrationen entsprechend Gl. M2 berechnen.

$$\Phi(c_v) = c_v \cdot \eta(c_v) = a \cdot c_v^4 + b \cdot c_v^3 + c \cdot c_v^2 + d \cdot c_v \quad (\text{Gl. M2})$$

**Ausführungsbeispiel 4:** Bestimmung der volumenbewertenden Partikelgrößenverteilung einer Latexprobe.

[0068] In diesem Beispiel wurde aus positionsabhängigen Extinktionsprofilen zu verschiedenen Zeiten  $t$  und aus der zeitabhängigen Extinktion an verschiedenen festgelegten Positionsbereichen  $(r+\delta r)$  der Küvette die Korngrößenverteilung einer polydispersen Latexprobe berechnet.

[0069] Probenaufbereitung: Die Originalprobe wurden aufgeschüttelt und mit 1 %-iger Natriumdodecylsulfatlösung auf eine Feststoffkonzentration von 3,5 % m/m Latex verdünnt und anschließend mittels Spritze in die Küvette aus Polycarbonat (2,2 mm Schichtdicke) eingefüllt. Die Einwaage betrug ca. 0,47 g.

[0070] Experiment: Die Zentrifugalanalyse wurde mit 2 Proben gleichzeitig (Parallelbestimmungen) bei einer Rotorgeschwindigkeit von konstant 4000 Umdrehungen pro Minute (entsprechen 2300-fache Erdbeschleunigung) durchgeführt. Die Temperatur während des Versuches betrug gleichmäßige 25 °C. Die Zentrifugationszeit betrug etwa 17 h bei einem Messwertabstand von 150 s.

[0071] Zur Datenanalyse ist eine Umrechnung der gemessenen Transmissionswerte  $T(r, t)$  in Extinktionswerte  $E(r, t)$  notwendig. Die experimentell ermittelten Transmissionswerte für die Proben sind dafür bzgl. der Transmission der nur mit dem Dispersionsmedium gefüllten Küvette  $T_0(r)$  (Leerwert, bestimmt für die gleiche Küvette in einem Vorexperiment oder für eine baugleiche Küvette im selben Lauf) entsprechend Gl. N zu korrigieren.

$$E(r, t) = -\ln\left(\frac{T(r, t)}{T_0(r)}\right) \quad (\text{Gl. N})$$

[0072] Die Bestimmung der kumulativen Partikelgrößenverteilung erfolgte zum einen auf Basis der Ermittlung des Massenanteils der Partikelfraktion, die zu verschiedenen Zeitpunkten, an denen die Transmission gemessen wurde, aus der Probe bereits vollständig aussedimentiert ist. Für die Auswertung wurden beispielhaft die zeitlichen Verläufe der über die Rotorpositionen  
 5 erstens von 114,5 bis 115,5 mm, zweitens von 120,5 bis 120,5 mm und drittens von 124,5 bis 125,5 mm gemittelten Extinktionen genutzt. Mit Hilfe der Gleichungen O bis Q wurde die kumulative Partikelgrößenverteilung  $Q_3(x)$  an den Positionen 115 mm, 120 mm und 125 mm berechnet.

$$c_V = c_{V,0} \cdot \int_{x_{\min}}^x \exp\left(\frac{-2 \cdot (\rho_P - \rho_F) \cdot \omega^2 \cdot t \cdot z^2}{18 \cdot \mu_C}\right) \cdot q_3(z) dz \quad (\text{Gl. O})$$

$$E = A_V \cdot c_V \cdot L \quad (\text{Gl. P})$$

$$dQ_3(x) = q_3(x) \cdot dx \quad (\text{Gl. Q})$$

mit:  $Q_3(x)$  Kumulative volumengewichtete Partikelgrößenverteilung

$q_3(x)$  differentielle volumengewichtete Partikelgrößenverteilung

$A_V(x)$  volumenspezifischer Extinktionsquerschnitt

15  $x$  Partikelgröße

$E$  Extinktion

$r$  Position

$t$  Zeit

$c_V$  Volumenkonzentration

20  $\mu_C$  Viskosität des Dispersionsmediums 0,899 mPa s

$\rho_P$  Dichte des dispergierten Stoffs 1,23 g/cm<sup>3</sup>

$\rho_F$  Dichte des Dispersionsmediums 0,998 g/cm<sup>3</sup>

$L$  optische Weglänge 2,2 mm

$\omega$  Winkelgeschwindigkeit 419 1/s

25

[0073] Zum anderen wurde die radiale Abhängigkeit der Extinktion zu den Zeitpunkten  $t = 1023$  s,  $t = 1526$  s,  $t = 2029$  s,  $t = 2532$  s und  $t = 3035$  s verwendet, um die kumulative Partikelgrößenverteilung mit der folgenden Gleichung R zu berechnen.

$$Q_3(x(r,t)) = \frac{\int_{E_{\min}}^{E(r)} \frac{r^2}{A_V(x(r,t))} dE(r)}{\int_{E_{\min}}^{E_{\max}} \frac{r^2}{A_V(x(r,t))} dE(r)} \quad (\text{Gl. R})$$

30 mit:  $Q_3(x)$  kumulative volumengewichtet Partikelgrößenverteilung

$A_V(x)$  volumenspezifischer Extinktionsquerschnitt

$x$  Partikelgröße

$E$  Extinktion

r Position

t Zeit

[0074] Der Durchmesser der Partikel  $x$ , welche zum Zeitpunkt  $t$  bereits alle die Rotorposition  $r$  passiert haben, wurde anhand von Gleichung S berechnet:

$$x(r,t) = \sqrt{\frac{18 \cdot \mu_c}{(\rho_P - \rho_F) \cdot \omega^2 \cdot t} \cdot \ln\left(\frac{r}{r_0}\right)} \quad (\text{Gl. S})$$

mit:  $\rho_P$  Dichte des dispergierten Stoffs 1,23 g/cm<sup>3</sup>

$\rho_F$  Dichte des Dispersionsmediums 0,998 g/cm<sup>3</sup>

$\mu_c$  Viskosität des Dispersionsmediums 0,899 mPa s

$x$  Partikelgröße

$\omega$  Winkelgeschwindigkeit 419 1/s

$r$  Position

$r_0$  Position der Füllhöhe

$t$  Zeit

[0075] Idealerweise müssen alle berechneten Verteilungsfunktionen übereinander fallen. Das Diagramm in der Figur 4, in der die kumulativen Partikelgrößenverteilungen  $Q(x)$  über die Partikelgröße  $x$  für die Positionen  $r = 115$  mm, 120 mm, 125 mm (Symbole) und die Zeiten  $t = 1023$  s, 1526 s, 2029 s, 2535 s, 3035 s (Linien) aufgetragen sind, zeigt die sehr gute Übereinstimmung aller berechneten Verteilungen.

**Ausführungsbeispiel 5:** Bestimmung der Partikeldichteverteilung einer Perlcelluloseprobe im Gravitationsfeld

[0076] In diesem Beispiel wurde aus der Entmischungskinetik im Gravitationsfeld die kumulative Verteilung der Partikeldichte einer Perlcelluloseprobe bestimmt, die durch eine mittlere Porosität gekennzeichnet ist. Der Partikeldurchmesser beträgt 40  $\mu\text{m}$ .

[0077] Probenaufbereitung: Die Probe wurde in einem Becherglas angesetzt und anschließend mittels Magnetrührer 10 min lang durchmischt. Danach wurde die Suspension in die Kunststoffküvette (2,2 mm Schichtdicke) gefüllt, so dass 99 mg Feststoff enthalten war. Die Küvette wurde dann auf 504 mg Suspension mit Wasser aufgefüllt und direkt vor dem Versuchsbeginn aufgeschüttelt, um eine gleichmäßige Durchmischung der Probe zu gewährleisten.

[0078] Experiment: Die Entmischungsanalyse im Gravitationsfeld wurde bei einer Temperatur von 24,5 °C über einen Zeitraum von 255 mal 14 s durchgeführt. Dabei wurden die Transmissionsprofile in einem Bereich von 55 mm aufgezeichnet. Die Position der Füllhöhe betrug  $h_0 = 22,1$  mm und die Position des Küvettenbodens 48,8 mm.

5

[0079] Zur Datenanalyse ist eine Umrechnung der gemessenen Transmissionswerte  $T(h, t)$  in Extinktionswerte  $E(h, t)$  notwendig. Die experimentell ermittelten Transmissionswerte für die Proben sind dafür bzgl. der Transmission der nur mit dem Dispersionsmedium gefüllten Küvette  $T_{\text{cell}}(h)$  (Leerwert) entsprechend Gl. T zu korrigieren.

$$10 \quad E(h, t) = -\ln\left(\frac{T(h, t)}{T_{\text{cell}}(h)}\right) \quad (\text{Gl. T})$$

[0080] Der positionsabhängige Verlauf der Extinktion zu der Zeit  $t$   $E(r, t)$  wurde herangezogen, um die kumulative Verteilung der Partikeldichte nach der folgenden Gleichung U zu berechnen.

$$Q(\rho_P) = \frac{E(h, t)}{E_{\text{max}}(t)} \quad (\text{Gl. U})$$

mit:  $Q(\rho_P)$  kumulative Verteilung der Partikeldichte

15  $E(h, t)$  Extinktion an der Position  $h$  zur Zeit  $t$

$E_{\text{max}}(t)$  maximale Extinktion zur Zeit  $t$

[0081] Dieser Ansatz ist gültig, solange der Extinktionskoeffizient keine Funktion der Partikeldichte ist. Das in diesem Beispiel betrachtete Stoffsystem erfüllt diese Bedingung hinreichend.

20

[0082] Die Partikeldichte  $\rho_P(h, t)$  der Teilchen, welche zum Zeitpunkt  $t$  bereits die Position  $h$  passiert haben, wurde anhand der Gleichung V berechnet.

$$\rho_P(h, t) = \rho_F + \frac{18 \cdot (h - h_0) \cdot \mu_c}{g \cdot x^2 \cdot t} \quad (\text{Gl. V})$$

mit:  $\rho_P$  Dichte des dispergierten Stoffs

25  $\rho_F$  Dichte des Dispersionsmediums 0,997 g/cm<sup>3</sup>

$\mu_c$  Viskosität des Dispersionsmediums 0,910 mPa s

$x$  Partikelgröße 4 µm

$g$  Erdbeschleunigung 9,81 m/s<sup>2</sup>

$h$  Position

30  $h_0$  Position der Füllhöhe 22,1 mm

$t$  Zeit 14 s

[0083] Die berechnete kumulative Verteilung der Partikeldichte zu dem Zeitpunkt  $t = 14$  s der porösen Perlcellulose zeigt die Figur 5. Cellulose besitzt im allgemeinen eine Feststoffdichte von

1,5 g/cm<sup>3</sup>. Dieser Wert bildet naturgemäß die Obergrenze der Dichteverteilung, da sich die effektive Dichte als Mittel der Feststoffdichte und der des in den Poren befindliche Wasser ergibt.

5    **Legende zu den Figuren**

[0084] Figur 1 zeigt die Ausgleichsfunktion der Extinktionskoeffizienten ermittelt für Probe A.

10   [0085] Figur 2 vergleicht die Ergebnisse der Referenzmessung mit den experimentell ermittelten Werten der Probe B.

[0086] In Figur 3 ist der Vergleich der experimentellen Hindrancefunktion (Symbole) mit der berechneten Hindrancefunktion (Linie) dargestellt.

15   [0087] In Figur 4 sind die kumulativen Partikelgrößenverteilungen  $Q(x)$  für die Positionen  $r = 115$  mm, 120 mm, 125 mm (Symbole) und die Zeiten  $t = 1023$  s, 1526 s, 2029 s, 2535 s, 3035 s (Linien) zu erkennen.

20   [0088] Figur 5 zeigt die kumulative Verteilung der Partikeldichte der porösen Perlcellulose ermittelt aus dem zum Zeitpunkt  $t = 14$  s aufgenommenen Transmissionsprofil.

**Patentansprüche:**

1. Verfahren zur automatischen Bestimmung ausgewählter physikalischer, verfahrenstechnischer und kolloidchemischer Parameter (z.B. der Korngröße, der Korngrößenverteilung, der Geschwindigkeitsverteilung, des Partikelfluxes, der Hindrancefunktion und von Indizes der Strukturstabilität) mittels Erfassung der Schwächung von eingestrahltten Wellen während der Entmischung von durch der Gravitation oder Zentrifugation unterworfenen mono- oder polydispersen Dispersionsproben, gekennzeichnet durch folgende Merkmale:

1.1. während der Entmischung durch Zentrifugation oder Gravitation wird zu beliebigen Zeiten simultan für mehrere, auch konzentrierte Proben mit bekannten und/oder unbekannten physikalischen und kolloidchemischen Eigenschaften, die den aktuellen Entmischungsstatus charakterisierende momentane Transmission  $I_T(t, r)$  der mit der Intensität  $I_0(t, r)$  eingestrahltten Wellen und/oder die momentane Streuung  $I_S(t, r)$  als Funktion der Position innerhalb der Proben wiederholend für eine oder mehrere Wellenlängen über die gesamte Probenlänge oder in ausgewählten Teilabschnitten derselben hochauflösend erfasst und gespeichert

1.2. für die Bestimmung der Partikel- oder Tröpfchenkonzentration der untersuchten Dispersionsproben als Funktion von Probenposition und Zeit wird das Extinktionsprofil  $E_T(t, r)$  durch Logarithmierung des Verhältnisses von  $I_0(t, r)/I_T(t, r)$  berechnet

1.3. aus diesen zu unterschiedlichen Zeiten ( $t_1 \dots t_n$ ) entsprechend 1.2. ermittelten Extinktionsprofilen  $E_T(t, r)$  und der in diesen Zeitabschnitten ( $t(n-1) - t(n)$ ) erfolgten örtlichen Verschiebung bei beliebigen konstanten Extinktionswerten werden Entmischungsgeschwindigkeiten berechnet

1.4. es wird aus dem Verhältnis der ermittelten Entmischungsgeschwindigkeiten für festgelegte Extinktionspercentile ein Polydispersitätsindex berechnet, der für die Polydispersität der Dichte oder der Partikel- bzw. Tröpfchengröße charakteristisch ist

1.5. werden aus Extinktionsprofilen  $E_T(t, r)$  für wählbare Zeiten nach Gl. A extinktionsbewertete Verteilungen der Korngröße unter Normierung auf die maximale Extinktion dieses Profils berechnet

1.6. werden unter Berücksichtigung der stoffspezifischen Extinktions-Konzentrations-Beziehung die örtliche und zeitliche Änderung der Partikel- bzw. Tröpfchenkonzentration ermittelt

1.7. wird die stoffspezifische Extinktions-Konzentrations-Beziehung durch gleichzeitige Entmischung von Proben des zu vermessenden Stoffsystems mit bekannter,

variierender Volumenkonzentration ermittelt, wobei unter Berücksichtigung der Mehrfachstreuung, z.B. nach Gl. B, der Konzentrationseinfluss auf die Extinktion berechnet wird

5                   und / oder

**1.8.** aus beliebigen zum Zeitpunkt  $t$  nach 1.2. gewonnenen Extinktionsprofilen werden die volumenbewerteten Verteilungen der Korngröße nach Gl. A und C berechnet, indem

10       **1.8.1.** der hierzu erforderliche teilchengrößenabhängige volumenspezifische Extinktionsquerschnitt nach Mie unter Einbeziehung der Gerätekonstanten aus den bekannten optischen Stoffparametern berechnet wird oder

15       **1.8.2.** alternativ zu 1.8.1. das Verfahren die experimentelle Bestimmung des teilchengrößenabhängigen volumenspezifischen Extinktionsquerschnitts erlaubt, wenn von mindestens zwei monodispersen Referenzproben die Extinktion entsprechend 1.2. ermittelt wird oder

20       **1.8.3.** alternativ zu 1.8.1. das Verfahren die experimentelle Bestimmung des teilchengrößenabhängigen volumenspezifischen Extinktionsquerschnitts erlaubt, wenn der Extinktionsverlauf während der Entmischung von wenigstens einem polydispersen Stoffsystem mit ähnlichen optischen Eigenschaften entsprechend 1.2. bestimmt wird

und / oder

25       **1.9.** unter Verwendung der in 1.8. bestimmten volumenbewerteten Partikelgrößenverteilung, der in Punkt 1.8.1. – 1.8.3. ermittelten Teilchengrößenabhängigkeit der volumenspezifischen Extinktionsquerschnitte und der in Pkt. 1.6. ermittelten konzentrationsabhängigen Extinktion wird jeder radialer Position und der ihr über Gl. A zugeordneten Partikelgröße eine Volumenkonzentration entsprechend Gl. D zugeordnet

30

und / oder

35       **1.10.** aus der Veränderung der Konzentration der Proben mit bekannter Ausgangskonzentration wird die auf die Zentrifugationskonstante normierte Flussdichtefunktion (Gl. F) bestimmt

und / oder

**1.11.** aus 1.10. wird entsprechend Gl. E, E\* und F die konzentrationsabhängige Hindrancefunktion für das Stoffsystem bestimmt

5 und / oder

**1.12.** die volumenbewertete Verteilung des Stokesschen Äquivalentdurchmessers für den Fall von Hindrancefunktionen ungleich 1 wird dadurch bestimmt, dass anstelle von Gl. A die Gl. G für die Schritte, beschrieben in 1.2. bis 1.11., iterativ solange  
10 wiederholt wird, bis die Unterschiede zwischen den Konzentrationsprofilen aufeinander folgender Schritte unter einem vorzugebenen Wert liegen oder die Berücksichtigung der hydrodynamischen Hinderung (Gl. E) durch andere geeignete mathematische Algorithmen z.B. über die Definition einer Kostenfunktion erfolgt.

15 **2.** Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die Bestimmung der Korngröße bzw. deren Verteilung für dispergierte Teilchen mit sowohl größerer als auch kleinerer Dichte als die des Dispersionsmediums möglich ist.

**3.** Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass anstelle des positionsabhängigen Extinktionsprofils  $E_T(t, r)$  zur Zeit t an einer frei wählbaren Position bzw. über einen Bereich  $(r + \delta r)$  der Probe die Extinktion als Funktion der Zeit ermittelt wird und daraus in  
20 Analogie zu 1.2. bis 2. die Korngrößenverteilung berechnet wird.

**4.** Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass aus der nach 1.6. ermittelten Hindrancefunktion unter Berücksichtigung der Volumenkonzentration die scheinbare relative Viskosität als Funktion von der Volumenkonzentration berechnet werden kann.  
25

**5.** Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass aus der Veränderung der Entmischungsgeschwindigkeit während der Entmischung der Sedimentationstyp und die kritische Volumenkonzentration für das Einsetzen von Konsolidierungsphänomenen  
30 bestimmt werden kann.

**6.** Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass durch die Variation der Umdrehungszahl und der Messzeitabstände während einer Messung die erfassbare Spannweite der Größenverteilung sowie die Auflösung bzgl. der Korngrößenverteilung  
35 vergrößert werden können.



7. Verfahren nach Anspruch 1 und 3, dadurch gekennzeichnet, dass bei bekannter Korngrößenverteilung aus dem Extinktionsprofil  $E_T(t, r)$  die Massendichteverteilung der Probe berechnet wird.
- 5 8. Verfahren nach Anspruch 1 und 3, dadurch gekennzeichnet, dass für Mischungen von Stoffen unterschiedlicher Dichte die Korngrößenverteilung der stofflichen Einzelkomponenten aus den Extinktionsprofilen der Entmischung von Dispersionen mit unterschiedlichen Dichten des Dispersionsmediums berechnet wird.
- 10 9. Verfahren nach Anspruch 1, 3 und 4, dadurch gekennzeichnet, dass aus den auf die jeweils wirkende Zentrifugalkraft bezogenen Sedimenthöhen für stufenweise veränderte Umdrehungszahlen Indices für das Konsolidierungsverhalten der Dispersionsproben errechnet werden können.
- 15 10. Verfahren nach 1 bis 9 dadurch gekennzeichnet, dass die Steuerung der Entmischungsanalysatoren und des Messaufnehmers einschließlich Strahlungsquelle sowie das Probenmanagement als auch der Datentransfer, das Datenhandling und die Datenspeicherung sowie alle Analyseschritte und die Dokumentation der Ergebnisse durch eine datenbankgestützte Software erfolgen.
- 20 11. Vorrichtung zur automatischen Bestimmung ausgewählter physikalischer, verfahrenstechnischer und kolloidchemischer Parameter (z.B. der Korngröße, der Korngrößenverteilung, der Geschwindigkeitsverteilung, des Partikelfluxes, der Hindrancefunktion und von Indizes der Strukturstabilität) umfassend aus einer PC-gesteuerten vertikal oder horizontal angeordneten Multiprobenaufnahmeeinheit mit einer
- 25 spektrometrischen Messeinrichtung mit monochromatischer, parallele Strahlung erzeugender Quelle, welche für mehrere Proben simultan oder zeitlich versetzt während der Entmischung orts- und zeitaufgelöst die von der jeweiligen Dispersionsprobe gestreute bzw. transmittierte Strahlungsintensität über die gesamte Probenlänge erfasst, digitalisiert und
- 30 speichert.
12. Vorrichtung nach 11, gekennzeichnet dadurch, dass unterschiedliche, der Messaufgabe und/oder der Dispersionsprobe bezüglich der optischen Weglänge und des Materials angepasste Küvetten einsetzbar sind, der Küvettentyp automatisch detektiert wird und die
- 35 für die Analyse der Messergebnisse notwendigen Parameter bei der Berechnung der zu analysierenden Parameter automatisch über Datenbankeinträge zur Verfügung gestellt werden.

13. Vorrichtung nach 11 und 12, gekennzeichnet dadurch, dass proben- und messaufgabenabhängig Strahlungsquellen unterschiedlicher monochromatischer Wellenlängen wahlweise, auch alternierend, zum Einsatz kommen und deren Strahlungsintensität  $I_o(t, r)$  variierbar ist.

5

14. Vorrichtung nach 11 bis 13, gekennzeichnet dadurch, dass der Messraum thermostatierbar ist und die Messungen bei wählbaren Temperaturen sowohl unter als auch über Raumtemperatur durchgeführt werden können.

10

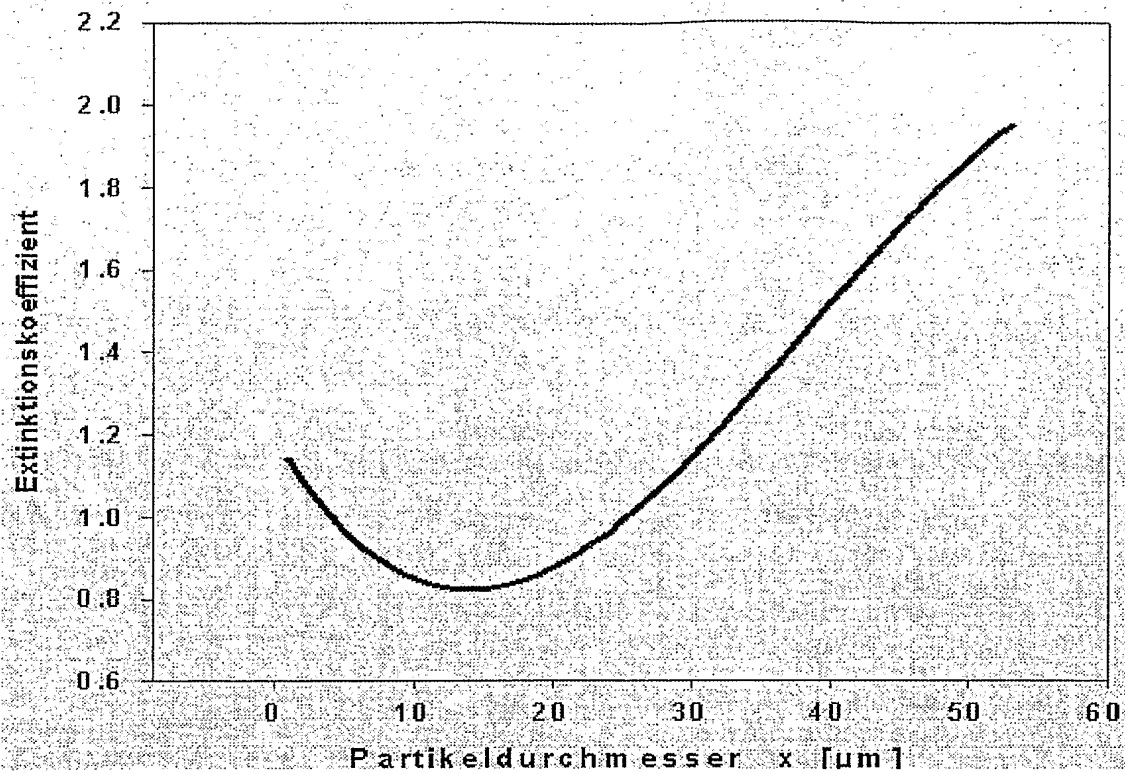
15. Vorrichtung nach 11 bis 14, gekennzeichnet dadurch, dass die Multiprobenaufnahmeeinheit als Rotor ausgebildet ist und durch einen Motor mit programmierbaren variablen und/oder konstanten Umdrehungszahlen angetrieben wird.

15

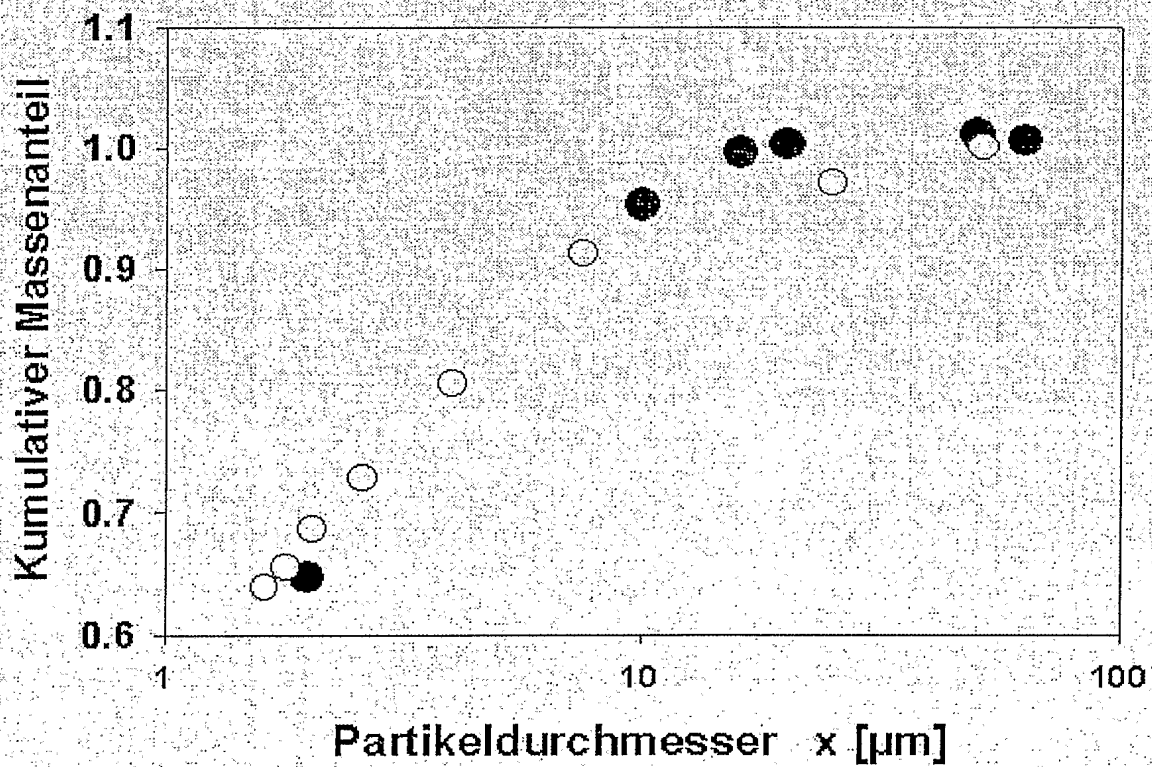
16. Vorrichtung nach 11 bis 14, die alternativ zu 15 eine Multiprobenaufnahmeeinheit besitzt, welche die Aufnahme von senkrecht platzierten Proben für die Entmischung im Erdschwerefeld ermöglicht.

Figur 1

1/3

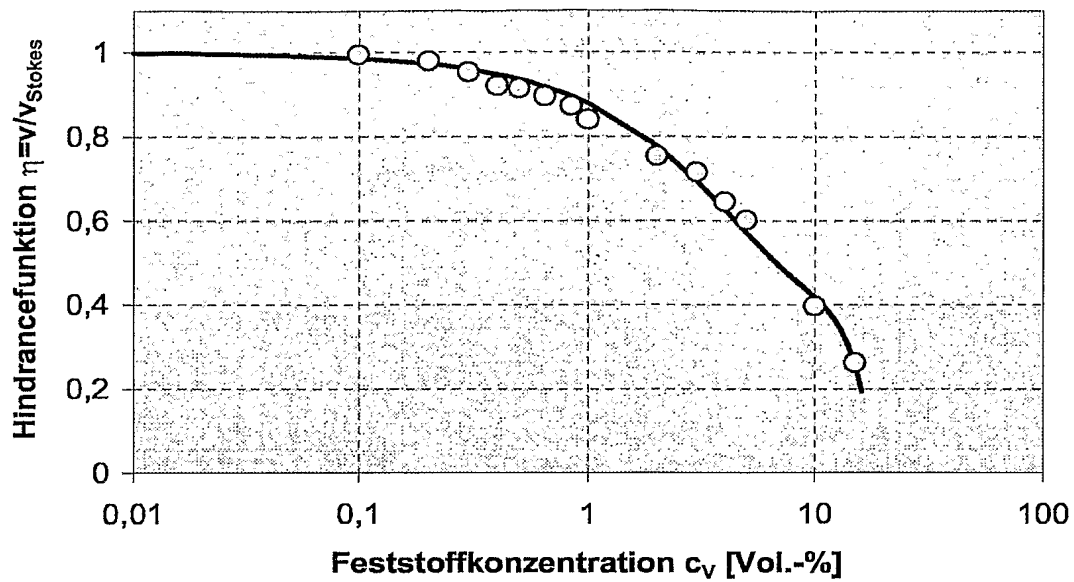


Figur 2

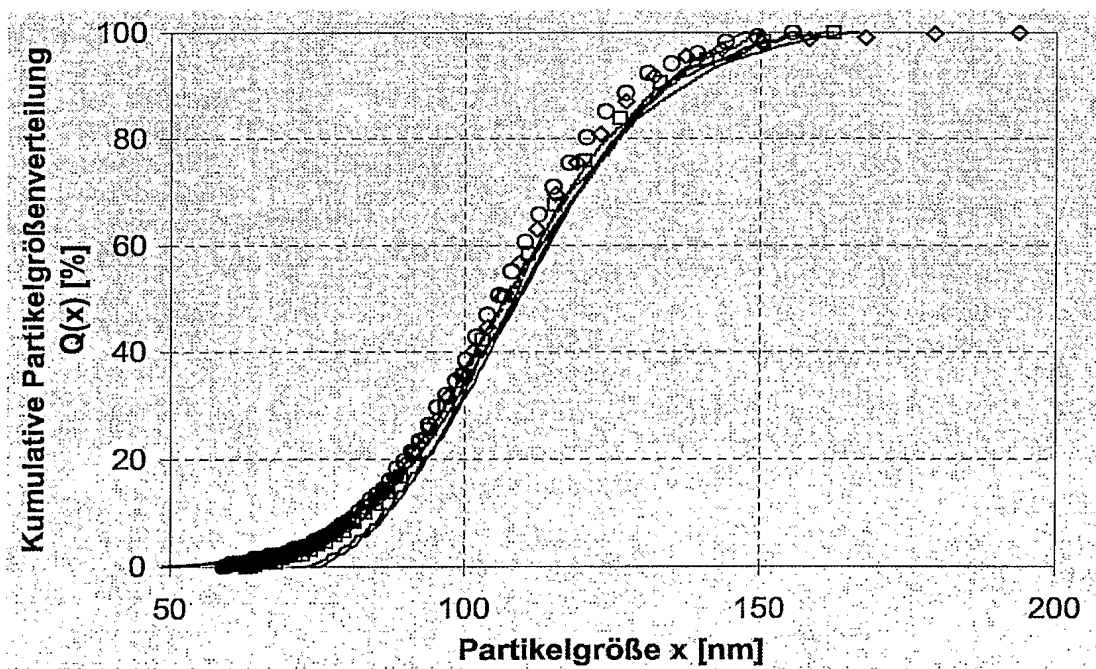


Figur 3

2/3

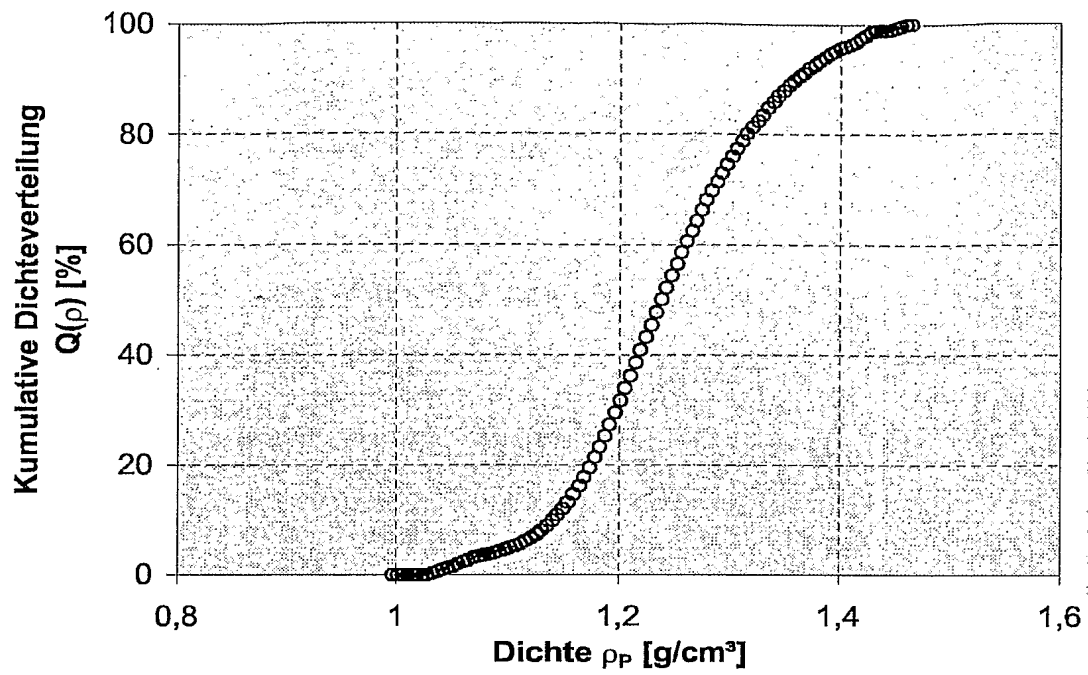


Figur 4



Figur 5

3/3



# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Inte 1al Application No  
PC I/EP2005/050988

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER  
IPC 7 G01N15/04

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)  
IPC 7 G01N

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category °	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	US 5 095 451 A (ALLEN ET AL) 10 March 1992 (1992-03-10) abstract column 2, line 35 - column 4, line 68	1
X	EP 0 823 633 A (KOMANNS, ARIBERT, DR) 11 February 1998 (1998-02-11)	11, 15
Y	the whole document	11-14, 16
Y	US 2002/147563 A1 (LERCHE DIETMAR ET AL) 10 October 2002 (2002-10-10) the whole document	11-14, 16

☐ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

### ° Special categories of cited documents :

- \*A\* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- \*E\* earlier document but published on or after the international filing date
- \*L\* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- \*O\* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- \*P\* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- \*T\* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- \*X\* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- \*Y\* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- \* & \* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

22 June 2005

Date of mailing of the international search report

01/07/2005

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Bravin, M

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No  
PCT/EP2005/050988

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US 5095451	A	10-03-1992	NONE	
EP 0823633	A	11-02-1998	DE 19631855 A1 EP 0823633 A1	12-02-1998 11-02-1998
US 2002147563	A1	10-10-2002	DE 10208707 A1 DE 20111902 U1 WO 02068935 A2 EP 1386135 A2 DE 10109295 A1	23-01-2003 23-05-2002 06-09-2002 04-02-2004 05-09-2002

# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen  
PCT/EP2005/050988

**A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES**  
IPK 7 G01N15/04

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

## B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)  
IPK 7 G01N

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ

## C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	US 5 095 451 A (ALLEN ET AL) 10. März 1992 (1992-03-10) Zusammenfassung Spalte 2, Zeile 35 - Spalte 4, Zeile 68	1
X	EP 0 823 633 A (KOMANNS, ARIBERT, DR) 11. Februar 1998 (1998-02-11)	11,15
Y	das ganze Dokument	11-14,16
Y	US 2002/147563 A1 (LERCHE DIETMAR ET AL) 10. Oktober 2002 (2002-10-10) das ganze Dokument	11-14,16

☐ Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

☒ Siehe Anhang Patentfamilie

\* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

- \*A\* Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist
- \*E\* älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist
- \*L\* Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)
- \*O\* Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht
- \*P\* Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

\*T\* Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

\*X\* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

\*Y\* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

\*G\* Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

22. Juni 2005

Absendedatum des internationalen Recherchenberichts

01/07/2005

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde  
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Bravin, M



# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2005/050988

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument		Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie		Datum der Veröffentlichung
US 5095451	A	10-03-1992	KEINE		
EP 0823633	A	11-02-1998	DE	19631855 A1	12-02-1998
			EP	0823633 A1	11-02-1998
US 2002147563	A1	10-10-2002	DE	10208707 A1	23-01-2003
			DE	20111902 U1	23-05-2002
			WO	02068935 A2	06-09-2002
			EP	1386135 A2	04-02-2004
			DE	10109295 A1	05-09-2002